

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-139516

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月1日

A 61 K 6/02

B-6742-4C

A 61 L 27/00

F-6779-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ワンベーストタイプ修復材

⑯ 特 願 昭62-296227

⑰ 出 願 昭62(1987)11月26日

⑱ 発 明 者 菅 原 明 喜 東京都杉並区今川4-16-2

⑲ 出 願 人 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

明 細 書

1. 発明の名称

ワンベーストタイプ修復材

2. 特許請求の範囲

1. α -リン酸三カルシウム粉末、リン酸四カルシウム粉末、又はリン酸四カルシウム粉末と他のリン酸カルシウム粉末との混合物と植物油、多価アルコール、ポリアルキレングリコール、シリコンオイル及び流動パラフィンよりなる群から選ばれた少なくとも一種の練和液とをシリンジに充填してなるワンベーストタイプ修復材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なワンベーストタイプ修復材に関する。詳しくは、シリンジに充填されたワンベーストタイプの修復材で、保存性及び取り扱い性が極めて容易であり、且つ水との接触により良好なヒドロキシアパタイト硬化体を生成する修復材である。

(従来の技術)

一般に、根管充填材、裏層材、覆罩材等の歯科用修復材は、歯との親和性が良好で且つ生体に対して為害作用が少ない硬化性材料が求められている。

従来、かかる硬化性材料として、硬化後に骨や歯の主成分であるヒドロキシアパタイト(HAP)を生成する組成物が提案されている。例えば、リン酸四カルシウム及び／又は α -リン酸三カルシウムと水又は有機酸水溶液の練和液とよりなる組成物が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記の組成物は、保存中における硬化を避けるため、リン酸四カルシウム及び／又は α -リン酸三カルシウムの粉末と練和液との二剤に分けて取扱われ、使用直前にこれらをトレイ上で練和して使用されていた。そのため、治療において好適な粘度のペーストを調製するのに熟練を要するなどの操作上の問題を有する他、治療箇所への充填に別途器具が必要であった。また、

根管充填材の用途のように極く少量しか必要としない場合でも多量の材料を練和しなければならず、経済的にも問題があった。

(問題点を解決するための手段)

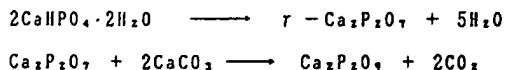
本発明者等は、リン酸四カルシウム、又は α -リン酸三カルシウムを用いた前記組成物の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、上記リン酸カルシウム粉末と、水と置換可能な特定の有機化合物とを混合して、ワンペースト化しかつそれをシリンジに充填することにより、①保存中に硬化せず、②根管等の狭い部分にも直接充填することができ、③微量でも必要量を任意に取り出せる等の優れた取り扱い性を示し、しかも、根管等に充填すると生体内の水分と反応してヒドロキシアパタイト硬化体を生成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、 α -リン酸三カルシウム粉末、リン酸四カルシウム粉末、又はリン酸四カルシウム粉末と他のリン酸カルシウム粉末との混合物(以下、これらを総称してC P粉末ともいう)と植物油、

多価アルコール、ポリアルキレングリコール、シリコンオイル及び流動パラフィンよりなる群から選ばれた少なくとも一種の練和液とよりなるペーストをシリンジに充填してなるワンペーストタイプ修復材である。

本発明において、ペーストの成分であるP C粉末は、 α -リン酸三カルシウム粉末、リン酸四カルシウム、又はリン酸四カルシウム粉末と他のリン酸カルシウム粉末との混合物である。上記リン酸四カルシウムはいかなる方法で製造したものであっても良い。例えば、原料はCa源として CaCO_3 、 CaO 、 Ca(OH)_2 、P源として P_2O_5 、 H_3PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、CaとPの両方を含有する $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 等を使用することができる。また、原料によって種々の製造方法があり、原料に応じて適宜採用すればよい。そのうち、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を焼成して得た γ - $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ を CaCO_3 と混和焼成する乾式製造法がすぐれており好ましい。

この反応は、



の反応式で示され、1200℃以上で焼成後炉外で急冷するか、窒素雰囲気中で1200℃以上で焼成すれば、ヒドロキシアパタイトに転移することなく純粋なリン酸四カルシウムが得られる。

また、 α -リン酸三カルシウムの製造法も前記した原料を用いる公知の方法が特に制限なく採用される。

更に、前記したリン酸四カルシウムと混合される他のリン酸カルシウムは、ヒドロキシアパタイトを効率よく生成させるためにCa/Pモル比が1.67未満のものが好適に使用される。例えば CaHPO_4 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 等が挙げられるが、そのうち、 CaHPO_4 及び $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が得られる硬化体の力学的性質を向上させる上で特に好適である。

上記のリン酸カルシウム粉末とリン酸四カルシウムとの混合物において、その混合比はCa/Pモル比が1.3~1.9の割合となるように調節するこ

とが、ヒドロキシアパタイトを効率よく生成させるために好ましい。

本発明において、P C粉末の粒子径は特に制限されないが、練和液との混練性、ヒドロキシアパタイトの生成速度、得られる硬化体の表面状態等を勘案すると0.01~500 μm 、好ましくは0.1~100 μm の平均粒子径を有するものが好適である。

本発明において、練和液はオリーブ油、ラッカセイ油、ローズ油、ヒマシ油、アーモンド油等の植物油、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリプロピレングリコール(PPG)等のポリアルキレングリコール、シリコンオイル及び流動パラフィンよりなる群から選ばれた少なくとも1種よりなるものが使用される。これらのうち、特に水に対しての親和性の高い多価アルコール及びポリアルキレングリコールが、水との置換が容易であり、水との接触により良好な硬化性を発揮するペーストを得ることができ、

且つ、生体への為害性が少ないため好ましい。

本発明において、P C粉末と練和液との粉液比は、用途に応じて好適な粘度となるように適宜決定すればよい。一般には、得られるペーストの粘度が1~1000ポイズ、好ましくは10~500ポイズの範囲内となるよう粉液比を調整すればよい。例えば、根管充填に使用する場合、ペーストの粘度が20~200ポイズとなるように粉液比を調整することが好ましい。

また、P C粉末と練和液との混合方法は特に限定されるものではなく、公知の混合材を用いた混合方法が制限なく採用される。例えば、攪拌機、ボールミル、ニーダー、ミキサー等の混合材を用いる方法が一般的である。

また、本発明のペーストは必要に応じて、硬化性に著しい悪影響を与えない範囲で他の成分を添加することができる。例えばX線造影性を持たせるために、硫酸バリウム、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ジルコニア、ヨードホルム等をペースト100重量部に対して5~50重量部

添加するが好適である。又、硬化時間及びペースト粘度を調節するために、ヒドロキシアパタイト、シリカ、 CaF_2 、 TiO_2 、水酸化カルシウム、アルミナ、リン酸ナトリウム、リン酸アンモニウム等を添加することができる。

また、本発明で使用するシリンジは特に限定されるものではなく、公知のシリンジが制限なく使用できる。代表的なものとして、第1図に示す注射器タイプ、第2図に示すような歯科用コンポジットレジンのシリンジ充填に用いるディスポーザブルチップのようなタイプがある。いずれの場合も先端の形状は使用目的に応じて太くしたり、細くしたりし、又操作し易いよう曲げることもできる。又、先端は保存中、空気中の水分と反応しないようキャップ4をすることが望ましい。上記の注射器タイプのものは、ペースト3の押し出し構造として、ピストン部1を直線的に押す構造、ネジタイプで回転しながら押し出す構造等が代表的である。いずれの場合もゴムパッキン等を使用することによりシリンダー部2とピストン部1の密

閉性を良くし水分が入らないようにすることが望ましい。ディスポーザブルチップの場合、ピストン部1は、ゴムのような弾性体で構成し、鐮状のストッパーを介してシリンダー部2と接続し、密閉性を計るのが望ましい。

上記2タイプのうち、注射器タイプは何回かに分けて使用するのに対して、ディスポーザブルチップタイプは1回分を充填しておくのに好適である。

第3図はディスポーザブルチップタイプのシリンジ5の使用態様を示すものである。即ち、シリンジ5をセットする取り付け穴を先端に有し、該シリンジのピストン部1に挿入可能な先端形状を有するピストンを遊嵌したシリンダーよりなる押出装置6に、シリンジ5をセットした状態である。
(効果)

本発明の修復材は、保存中に硬化しないワンペーストタイプでしかもシリンジに充填しているため、従来の2剤型の修復材のように、使用直前に2剤を混練する繁雑な操作を必要としないばかり

でなく、予め粘度調整されたペーストを、例えば歯の根管等にシリンジの操作で直接充填することができる。そして、充填されたペーストは生体内の水分によってヒドロキシアパタイト硬化体が生成される。

このように、本発明のワンペーストタイプ修復材は従来のものに比べ、使用における作業性を著しく向上させることが可能である。

本発明のワンペーストタイプ修復材は、歯の根管充填材裏層材、覆罩材、歯周ポケット充填材、抜歯下充填材等の歯科用修復材としてのみでなく、骨セメント、骨充填材などの整形外科用修復材等の用途にも広く使用することができる。

(実施例)

以下、本発明を更に具体的に説明するため、実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を500℃で2時間焼成して γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を得た。この粉末と CaCO_3 粉末を1:2

(モル比)で混合し、空气中1400℃で2時間焼成したのち炉外で放冷した。生成した粉末はリン酸四カルシウムであることをX線回折図から確認した。この試料とCaHPO₄粉末をCa/Pモル比が1.67となるように混合粉砕した後、200メッシュのふるいを通過した粉末とグリセリンを2:1(重量比)の割合で混合練和しペースト状とした。このペーストの粘度は140ポイズであった。このペーストをポリエチレン製の注射器型シリンジ(内容積2ml)とディスポーザブルチップ(内容積0.5ml)に夫々充填し、先端にキャップをしてワンペーストタイプ修復材とした。次いで、これを30℃に保った恒温器中に3ヶ月間保存した。その結果、粘度は、どちらのペーストも140ポイズであった。又、保存したワンペーストタイプ修復材を夫々抜去人歯の根管のシリンジを操作して充填し、37℃水中に24時間浸漬したところ、良好なヒドロキシアパタイト硬化体が得られた。

更に、注射器型シリンジを用いた修復材よりペーストを直径6mm、高さ12mmの円筒型の金型に

流し込み、両面を水浸透性のフィルム(細孔径0.45μm)でおおい、37℃の水中に浸漬した。48時間後に取り出した硬化体は、X線回折図からヒドロキシアパタイトであることを確認した。又この硬化体の圧縮強度は65kg/cm²であった。実施例2

実施例1と同じ方法で製造したリン酸四カルシウムを、CaHPO₄と所定のCa/Pモル比となるように粉砕混合した後200メッシュのふるいを通過したものを以下に示す練和液と均一に混合練和しペースト状とした。

1. エチレングリコール
2. ポリエチレングリコール400
3. ポリプロピレングリコール1000
4. ラッカセイ油
5. シリコンオイル(東芝シンコーン社製 TSP-451-50)
6. 流動パラフィン(松村石油研究所製 モレスコホワイトP-55)

これらのペーストを注射器型のシリンジに入れ

てキャップをした後、30℃の恒温器中に3ヶ月間保存し、初期と3ヶ月後のペースト粘度を測定し、保存安定性を調べた。初期の粘度と比較して、3ヶ月後の粘度が±2%以内の変動であれば、実用上全く問題がなく保存性は良好である。また、実施例1と同様にして得た硬化体について、生成物及び圧縮強度を調べた。

又、実施例1と同様に抜去人歯の根管にシリンジを操作して充填し、良好な硬化体が得られるかどうかを調べた。良好な硬化体が得られたものを○、得られなかったものを×とした。これらの結果を表-1に示す。

表-1

実験 番号	練 和 液	Ca/P (モル/モル)	練和 液 (g/g)	初期粘度 (ポイズ)	3ヶ月後の粘度 (ポイズ)	硬化体 組成	圧縮強度 (kg/cm ²)	抜去人歯 中の硬化体
1	1	1.67	2.0	92	91	HAP	50	○
2	2	1.67	1.5	86	87	HAP	45	○
3	2	1.3	2.0	145	145	HAP	38	○
4	2	1.5	2.0	152	153	HAP	39	○
5	2	1.67	2.0	158	158	HAP	35	○
6	2	1.7	2.0	159	159	HAP	51	○
7	2	1.9	2.0	170	170	HAP+Ca(OH) ₂	35	○
8	3	1.67	1.5	99	100	HAP	33	○
9	3	1.67	2.0	160	160	HAP	48	○
10	4	1.67	2.0	131	131	HAP	23	○
11	5	1.67	2.0	102	102	HAP	18	○
12	6	1.67	2.0	73	72	HAP	20	○

実施例 3

リン酸四カルシウム粉末単独、 α -リン酸三カルシウム粉末単独、又はリン酸四カルシウム粉末と他のリン酸カルシウム粉末とをCa/P モル比が1.67となるように混合した混合物にグリセリンを重量比2:1で混合し、ペースト状とした。これらのペーストを実施例2と同様にしてシリンジに充填し、実施例1と同様な方法で保存安定性、圧縮強度および抜去人歯充填の硬化体を調べた。結果を表-2に示す。

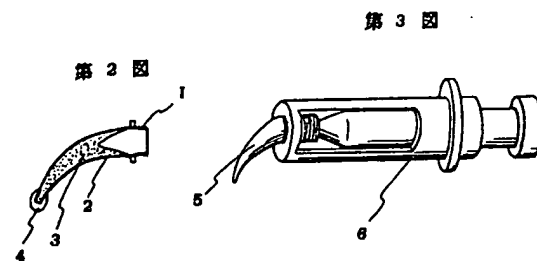
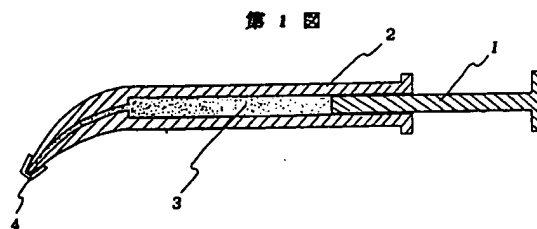
表 - 2

実験例	粉 末	他のリン酸カルシウム粉末	初期粘度 (ポイズ)	3ヶ月後粘度 (ポイズ)	圧縮強度 (kg/cm ²)	抜去人歯充填の硬化体
1	リン酸四カルシウム	—	132	133	20	○
2	"	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	145	144	61	○
3	"	α -Ca ₃ (PO ₄) ₂	141	140	48	○
4	"	β -Ca ₃ (PO ₄) ₂	140	140	45	○
5	"	CaH ₂ (PO ₄) ₂ ·5H ₂ O	151	151	42	○
6	α -リン酸三カルシウム	—	129	129	35	○

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は本発明のワンペースト型修復材に用いるシリンジの代表的な態様を示す断面図、第3図は第2図のシリンジの使用態様を示す斜視図である。

1…ピストン部、2…シリンダー部、3…ペースト、4…キャップ、5…シリンジ、6…押出装置。



特許出願人 徳山曹達株式会社

(19) Japanese Patent Office (JP)

(11) Publication Number:

(12) Published Patent Application (A)

H01-139516

(51) Int. ID JPO File

(43) Date of Publication of Application:

Cl.⁴ Number

6/01/1989

A 61 K B-6742-4C

6/02

A 61 L F-6779-4C

27/00

Examination

Not yet

No. of Inventions : 1 (5 pages total)

status:

requested

(54) ONE PASTE-TYPE RESTORATIVE MATERIAL

(21) Application Number: 62-296227

(22) Date of Filing: 11/26/1987

(72) Inventor: SUGAWARA AKIYOSHI 4-16-2 Imagawa, Suginami Ward, Tokyo

(71) Applicant: Tokuyama Corporation 1-1, Mikage-cho, Tokuyama City, Yamaguchi Pref.

SPECIFICATION

1. [Title of the Invention]

ONE PASTE-TYPE RESTORATIVE MATERIAL

2. [Scope of the Patent Claim]

1. The one paste-type restorative material is composed of ; α -tricalcium phosphate powder, tetracalcium phosphate powder, or a compound of tetracalcium phosphate powder and other calcium phosphate powder, and at least one type of kneading liquid selected from a group composed of vegetable oil, polyhydric alcohols, polyalkylene glycols, silicone oil and liquid paraffin, which are filled into a syringe.

3 . [Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

This invention relates to a novel, one paste-type restorative material. In detail, the restorative material comprises the one paste-type restorative material filled into a syringe, which exhibits extremely simple storing and handling properties. and at the same time the restorative material forms good, hardened hydroxyapatite by being brought into contact with water.

[Description of Prior Art]

In general, hardening material having good affinity with teeth and with little harmful effect to the human body is required for dental restorative material such as root canal filler material, base/liner material and pulp cap material.

A composition that forms hydroxyapatite (HAP), a main component in bones and teeth, after hardening has been conventionally recommended as the hardening material. For example, compositions made of tetracalcium phosphate and/or α -tricalcium phosphate with water or kneading material of organic acid solution are known.

[Problem To Be Solved by the Invention]

However, in order to avoid hardening during storage, the aforementioned compositions are handled separated into two agents which are tetracalcium phosphate and or/ α -tricalcium phosphate powder and the kneading material and used by kneading them on a tray immediately before use. Due to this, in addition to operational issues, such as requiring expertise in preparing a paste of suitable

viscosity for treatment, a separate tool was necessary for filling it into a treatment site. Furthermore, since a large amount of the material had to be kneaded even when only an extremely small amount was required, such as for root canal filler material, it presented an economical problem as well.

5

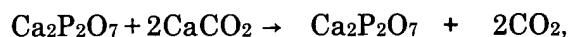
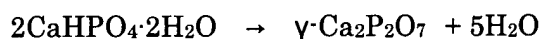
[Resolution Means]

The inventor and others exhaustively researched a solution to this problem with compositions using tetracalcium phosphate or α -tricalcium phosphate. As a result, we discovered that by mixing the calcium phosphate powder and a specific organic compound which can be replaced by water to prepare a one paste and then filling it into a syringe, it exhibited excellent handling properties such as (1) not hardening during storage, (2) being able to be directly injected into narrow confines such as root canals and (3) allowing even a very small amounts to be dispensed as required; and in addition, that when filled into root canals, the hardened hydroxyapatite member was formed through reaction with the bodily moisture therein, which resulted in the completion of the present invention.

The invention comprises a syringe filled with the one paste-type restorative material composed of α -tricalcium phosphate powder, tetracalcium phosphate powder or a mixture of tetracalcium phosphate powder and other calcium phosphate powder (hereinafter called CP powder) and at least one type of the kneading liquid selected from a group composed of vegetable oils, polyhydric alcohols, polyalkylene glycols, silicone oil and liquid paraffin.

The PC powder, which is one component of the paste in this invention, is the α -tricalcium phosphate powder, the tetracalcium phosphate powder or a compound of the tetracalcium phosphate powder and other calcium phosphate powder. The tetracalcium phosphate powder can be manufactured by any method. For example, raw materials, such as CaCO_3 , CaO , Ca(OH)_2 can be used as a source for the Ca, P_2O_5 , H_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ can be used as a source for the P, or $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaHPO_4 , $\text{Ca(H}_3\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, etc., which contain both Ca and P, can be used. Furthermore, depending upon the raw material various manufacturing methods can be adapted appropriately according to the material used. Among these methods, a dry type manufacturing method that implements a mixed calcination of CaCO_3 with γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ that was obtained by the calcination of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is superior and therefore preferable.

This reaction is indicated by the following reaction formula:



and pure tetracalcium phosphate can be obtained without having it transit to
 5 hydroxyapatite by calcinating at 1200 ° C or more and then rapidly cooling outside
 the furnace or calcinating in a nitrogen atmosphere at 1200 ° C or more.

In addition, commonly known methods using the materials above may be adapted without restriction for the manufacturing method of the α -tricalcium phosphate.

10 Then, in order to produce hydroxyapatite efficiently, the Ca/P molar ratio of the other calcium phosphate that is mixed with the tetracalcium phosphate should preferably be under 1.67. Examples include, CaHPO_4 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, etc., but among these, CaHPO_4 and $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are best suited for improving dynamic characteristics in the hardened member.

15 For efficient forming of the hydroxyapatite, it is preferable to achieve a mixing ratio adjusted to 1.3 to 1.9 for the Ca/P mol ratio, in using the calcium phosphate powder and the tetracalcium phosphate.

Although the particle diameter in the PC powder is not especially restricted, when taking into account the kneading properties with the kneading liquid, and
 20 forming speed of the hydroxyapatite and the surface state of the obtained hardened member, those having an average particle diameter of 0.01 to 500 μm are preferable and those from 0.1 to 100 μm are especially preferred.

For the kneading liquid, at least one type selected from the group composed of : vegetable oils such as olive oil, peanut oil, rose oil, castor oil and almond oil;
 25 polyhydric alcohols such as glycerin, ethylene glycol and propylene glycol; and polyalkylene glycols such as polyethylene glycol (PEG) and polypropylene glycol (PPG) ; silicone oil and liquid paraffin may be used. Among these, polyhydric alcohols and polyalkylene glycols are preferred due to their high affinity with water and, ease of substitution with water, to thereby make it possible to obtain a paste

exhibiting good hardening properties by being brought into contact with water, with but little harmful effects on the human body.

The powder/liquid ratio between the PC powder and the kneading liquid can be appropriately determined so that an optimal viscosity is obtained for the application. Generally, the powder/liquid ratio should be adjusted so that the viscosity in the obtained paste is within a range from 1 to 1000 poise, preferably from 10 to 500 poise. For example, when used as a root canal filler, preferably the powder/liquid ratio should be adjusted so that the viscosity of the paste is from 20 to 200 poise.

Moreover, the mixing method for the PC powder and the kneading liquid is not especially limited and mixing methods using commonly known mixing equipment can be adapted without restriction. For example, mixing equipment such as a masher, ball mill, kneader or blender are generally used.

Additionally, other components may be added as required to the paste of the present invention so long as they do not adversely affect its hardening properties. For example, it is suitable to add 5 to 50 parts by weight of barium sulfate, barium glass, strontium glass, zirconia, and iodoform, etc., to 100 parts by weight of the paste to provide X-ray contrast properties. Furthermore, hydroxyapatite, silica, CaF_2 , TiO_2 , calcium hydroxide, alumina, sodium acid phosphate, and ammonium phosphate, etc., can be added to adjust the hardening time and the viscosity of the paste.

Furthermore, the syringe used for the invention is not especially limited and the commonly known syringes may be used without restriction. Typical syringes include injection syringes such as shown by Drawing 1 and the disposable tip type used for syringe filling of composite resins for dentistry shown by Drawing 2. With either type, the tip shape can be made thicker, narrower or bent for ease of operation according to the application. In addition, it is desirable to have a cap 4 on the tip to prevent reactions with the moisture in the air while being stored. A structure with a piston 1 being directly pushed or a screw type extrusion structure are typical extrusion structures for the paste 3 in the injection syringe type. In either case, it is desirable that the cylinder 2 and the piston 1 be sealed well by using a rubber gasket, etc., to prevent moisture from entering. In the case of the disposable tip, it is desirable to attach a resilient member such as one of rubber to the piston 1 as a flanged stopper that contacts the cylinder 2.

Between the two types above, the injection syringe type is best suited for multiple uses and the disposable tip type is best suited for one time use.

Drawing 3 shows the disposable tip type syringe 5 under use. That is, it

shows the state wherein the syringe 5 is set with the extruding apparatus 6, composed of a cylinder having an attachment hole in its tip for loading into the syringe 5 and a piston 1 with a tip shape that can be inserted into the cylinder of the syringe 5.

5 [Advantages]

Since the restorative material of the invention is the one paste-type that does not harden during storage and is also pre-filled into the syringe, not only does it render the troublesome operation of kneading conventional two-part agents together immediately before use unnecessary, but with the paste viscosity pre-adjusted, root
10 canals, for example, may be directly filled by operating the syringe. Then, the filled paste forms a hydroxyapatite hardened member by the moisture in the human body.

Thus, compared with the prior art, using the one paste-type restorative material in this invention can greatly improve operability.

The one paste-type restorative material in this invention not only can be
15 used as the restorative material in dentistry such as tooth root canal filler material, base/liner material, pulp cap material, periodontal pocket filler material and filler material under extracted teeth, etc., but can be widely used for restorative material for orthopedics
such as for bone cement and bone filler material.

20 [Example]

Examples are shown below in order to more specifically explain the invention, however, the invention is not limited to the examples.

Example 1.

25 $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ is obtained by calcinating $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 500°C for 2 hours.

This powder and CaCO_3 powder are mixed at 1:2 (mol ratio) and after calcinating in air at 1400°C for two hours, are cooled outside the furnace. The formed powder was

confirmed to be tetracalcium phosphate from its X-ray diffraction pattern. After mixing and pulverizing this test sample and the CaHPO_4 powder to achieve a Ca/P
30 mol ratio of 1.67, the paste was prepared after passing the powder through a 200 mesh sieve by mixing and kneading it with glycerin at a ratio of 2:1 (by weight). The viscosity of this paste was 140 poise. This paste was filled into both an injection type syringe (capacity 2ml.) and a disposable tip type syringe (capacity 0.5ml) made of polyethylene and caps were placed on the tips to complete the one paste-type
35 restorative material. Then, these were stored in a constant temperature device

maintained at 30°C for three months. The result was that the viscosity was 140 poise for each paste. Furthermore, when the stored, one paste-type restorative material were each used to fill extracted human teeth by operating the syringes, and then after the teeth were immersed in water at 37°C for 24 hours, good hydroxyapatite hardened members were obtained.

In addition, when a cylindrical shaped metal mold with a diameter of 6mm and height of 12mm was filled with the restorative paste flowing from an injection type syringe, and both end surfaces were covered with a water transmitting film (pore diameter 0.45μm), after immersing in 37°C water for 48 hours, the hardened member was confirmed to be hydroxyapatite from its X-ray diffraction pattern. Furthermore, compressive strength in this hardened member was 65kg/cm².

Example 2.

The tetracalcium phosphate manufactured by the same method as in Example 1 was pulverized and mixed with the CaHPO₄ to achieve a specific Ca/P molar ratio and was then passed through a 200 mesh sieve and mixed and kneaded uniformly with the kneading liquids shown below to prepare pastes.

1. ethylene glycol
2. polyethylene glycol 400
3. polypropylene glycol 1000
4. peanut oil
5. silicone oil (manufactured by Toshiba Silicone Co. TSF-451-50)
6. liquid paraffin (manufactured by Matsumura Oil Research Corp.

Moresco White P-55)

After the pastes above were loaded into injection type syringes and capped, the pastes were stored for three months in a constant-temperature device at 30°C.

The initial paste viscosity and that after three months were measured and storage stability was investigated. When the viscosity after the three months was within a variation of ±2% compared with the initial viscosity, it was deemed that there were

no substantial problems and the storage properties were good. Moreover, product material and compressive strength were also investigated for the hardened member obtained in the same way as in Example 1.

In addition, the pastes were filled into the root canal of extracted human teeth in the same way as in Example 1 and whether or not a good hardened member could be obtained was investigated. It was marked with \circ when a good hardened member was obtained and marked with \times when a good hardened member was not obtained. Those results are shown in Chart-1.

Chart-1								
Experiment No.	Organic Compound	Ca/P (mol/mol)	Powder/Liquid Ratio (g/g)	Initial Visc. (poise)	Viscosity after Three Months (poise)	Hardened Member Composition	Compressive Strength (kg/cm²)	Hardened member in Extrad Human Tooth
1	1	1.67	2.0	92	91	HAP	50	o
2	2	1.67	1.5	86	87	HAP	45	o
3	2	1.3	2.0	145	145	HAP	38	o
4	2	1.5	2.0	152	153	HAP	50	o
5	2	1.67	2.0	158	158	HAP	55	o
6	2	1.7	2.0	159	159	HAP	51	o
7	2	1.9	2.0	170	170	HAP+Ca(OH) ₃	35	o
8	3	1.67	1.5	99	100	HAP	33	o
9	3	1.67	2.0	160	160	HAP	48	o
10	4	1.67	2.0	131	131	HAP	23	o
11	5	1.67	2.0	102	102	HAP	18	o
12	6	1.67	2.0	73	72	HAP	20	o

Example 3.

5 Tetracalcium phosphate powder by itself, α -tricalcium phosphate powder by itself or a compound of tetracalcium phosphate powder and other calcium phosphate powder to obtain a Ca/P mol ratio of 1.67 were mixed 2:1 by weight with glycerin to prepare pastes. These pastes were filled into syringes in the same way as in Example 2 and storage stability, compressive strength and the hardened member in the extracted human teeth were investigated. The results are shown in Chart-2.

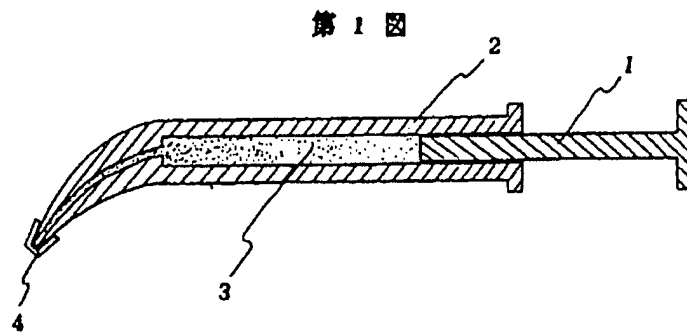
Chart-2

Experiment No.	Powder	Other Phosphate Powder	Initial Viscosity (Poise)	Viscosity after Three Months (Poise)	Compressive Strength (kg/cm ²)	Hardened Member Filled in Extracted Human Teeth
1	tetracalcium phosphate	_____	132	133	20	○
2	same	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	145	144	61	○
3	same	α·Ca ₃ (PO ₄) ₂	141	140	48	○
4	same	β·Ca ₃ (PO ₄) ₂	140	140	45	○
5	same	Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ ·5H ₂ O	151	151	42	○
6	α-tricalcium phosphate	_____	129	129	35	○

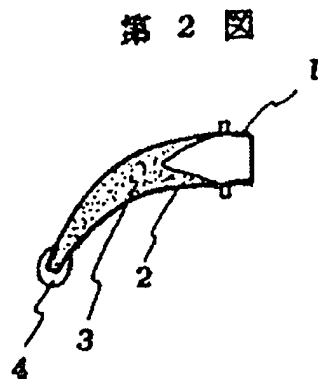
Drawing 1 and Drawing 2 are cross-section drawings showing a typical syringe used with the one paste-type restorative material in this invention, and Drawing 3 is a perspective drawing showing the syringe in the Drawing 2 under use.

5 1... Piston, 2...Cylinder, 3...Paste, 4...Cap, 5...Syringe, 6...Extrusion device.

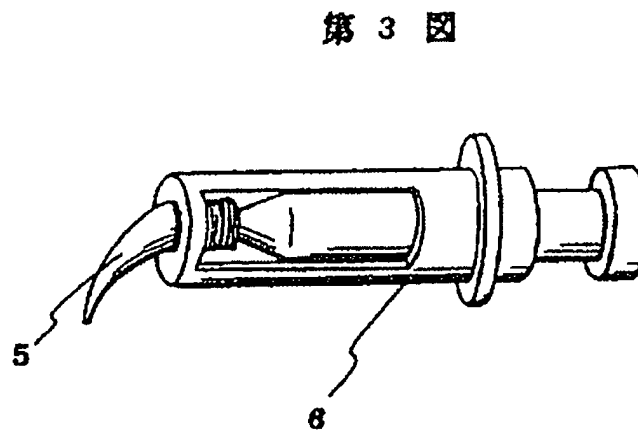
Drawing 1



10 Drawing 2



Drawing 3



Patent Applicant Tokuyama Corporation

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0004827042

WPI ACC NO: 1989-201941/

XRAM Acc No: C1989-089468

XRPX Acc No: N1989-154217

**One-component paste material for tooth repairs - comprises e.g.
alpha-calcium triphosphate powder, calcium tetraphosphate powder, and at
least one ground liq. from vegetable fat etc.**

Patent Assignee: TOKUYAMA SODA KK (TOKU)

Inventor: SUGAWARA A

2 patents, 1 countries

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
JP 1139516	A	19890601	JP 1987296227	A	19871126	198928 B
JP 1994084289	B2	19941026	JP 1987296227	A	19871126	199441 E

Priority Applications (no., kind, date): JP 1987296227 A 19871126

Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
JP 1139516	A	JA	5	3	
JP 1994084289	B2	JA	5		Based on OPI patent JP 01139516

Alerting Abstract JP A

Alpha-calcium triphosphate powder, calcium tetraphosphate powder or mixt.
of calcium tetraphosphate and other calcium phosphate powder and one or
more of vegetable fat, polyhydric alcohol, polyalkylene glycol, silicone
oil and fluid paraffin, are filled into a cylinder.

USE/ADVANTAGE - The paste is directly filled into the roots of teeth
without pretreatment. It does not harden in storage.

Basic Derwent Week: *198928*